

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-217002

(P2001-217002A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコード\* (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-126569 (P2000-126569)

(22) 出願日 平成12年4月26日 (2000. 4. 26)

(31) 優先権主張番号 特願平11-334954

(32) 優先日 平成11年11月25日 (1999. 11. 25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 大月 正珠

東京都武蔵村山市中藤3-36-5

(72) 発明者 遠藤 茂樹

埼玉県所沢市下安松1045-2-203

(72) 発明者 荻野 隆夫

埼玉県所沢市東町11-1-906

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AL12 AM03

AM04 AM05 AM07 EJ11 HJ07

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用劣化防止剤

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池における非水電解液に添加することによって、電池として必要な充放電容量等の電池特性を維持させつつ、非水電解液の劣化を防止することが可能で、非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温放電特性を付与し得る非水電解液二次電池用劣化防止剤を提供すること。

【解決手段】 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用劣化防止剤である。前記有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒である態様、特に非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する態様、非水電解液における非水電解液二次電池用劣化防止剤の添加量が、2～90体積%である態様、非水電解液における非水電解液二次電池用劣化防止剤の添加量が、3～75体積%である態様等が好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用劣化防止剤。

【請求項2】 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒である請求項1に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

【請求項3】 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する請求項2に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

【請求項4】 非水電解液における添加量が、2～90体積％である請求項1から3のいずれかに記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

【請求項5】 非水電解液における添加量が、3～75体積％である請求項1から3のいずれかに記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

【請求項6】 支持塩が、 $\text{LiPF}_6$ 塩である請求項1から5のいずれかに記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池における非水電解液に好適に添加可能であり、該非水電解液の劣化を防止し得る非水電解液二次電池用劣化防止剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

【0003】これらの非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料として、カーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。又、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

【0004】しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、劣化し易いため、長期に亘って高性能を維持することができず問題となっていた。このため、劣化を防止し、長期に亘って、前記非水電解液二次電池の各種の電池特性を高く維持し得る技術の開発が強く要請されていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、非水電解液二次電池における非水電解液に添加することによって、電池として必要な充放電容量等の電池特性を維持させつつ、前記非水電解液の劣化を防止することが可能で、非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温放電特性を付与することが可能な非水電解液二次電池用劣化防止剤を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである、即ち、

<1> 支持塩及び有機溶媒を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池における、非水電解液に添加され、ホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用劣化防止剤である。

<2> 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒である前記<1>に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤である。

【0007】<3> 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する前記<2>に記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤である。

<4> 非水電解液における添加量が、2～90体積％である前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤である。

【0008】<5> 非水電解液における添加量が、3～75体積％である前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤である。

<6> 支持塩が、 $\text{LiPF}_6$ 塩である前記<1>から<5>のいずれかに記載の非水電解液二次電池用劣化防止剤である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤は、非水電解液二次電池における非水電解液に添加される。

【0010】<非水電解液二次電池>前記非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0011】〔正極〕前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の金属酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】前記正極の形状としては、特に制限はな

く、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0013】〔負極〕前記負極の材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。例えば、リチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0014】〔非水電解液〕前記非水電解液は、支持塩及び有機溶媒を含有する。

ー支持塩ー

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。前記リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、及び、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらの中でも、非水電解液の導電性をより高くし易い点で、 $\text{LiPF}_6$ 塩が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】前記支持塩の前記非水電解液に対する配合量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1kgに対し、0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保できないことがある一方、1モルを超える場合には、粘度が高くなるため、非水電解液の導電性の低下を来すことがある。

【0016】ー有機溶媒ー

前記有機溶媒としては、安全性の点で特に非プロトン性有機溶媒が好ましい。前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、前記負極の材料と反応することなく高い安全性を得ることができる。また、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

【0017】前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクト

ン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物は、低粘度であるため、非水電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。

【0018】前記非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $10\text{cP}$ ) 以下が好ましい。

【0019】〔その他の部材〕前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50μm程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0020】前記セパレーターのほか、前記その他の部材としては、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0021】以上説明した非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

【0022】＜非水電解液二次電池用劣化防止剤＞前記本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤は、ホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0023】前記本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤が、ホスファゼン誘導体を含有する理由としては、以下の通りである。従来の非水電解液二次電池において、電解液として用いられているエステル系等の電解液においては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウムイオン源となるリチウム塩（支持塩）が、経時と共に $\text{LiF}$ と $\text{PF}_5$ とに分解し発生する $\text{PF}_5$ ガスや、該発生した $\text{PF}_5$ ガスが更に微量の水等と反応して発生する弗化水素により、腐蝕が進行して劣化すると考えられる。上記分解・

反応によれば、非水電解液の導電性が低下すると共に、発生する弗化水素により極材が劣化してしまう。

【0024】一方、ホスファゼン誘導体は、前記LiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩（支持塩）の分解を抑制し、安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体を添加することにより、前記非水電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を防止することが可能となる。

【0025】前記非水電解液における前記本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤の添加量としては、2～90体積%が好ましく、2.5体積%を超え90体積%以下であるのがより好ましく、3～75体積%が更に好ましい。前記添加量が、2体積%未満では、十分な劣化防止効果が発揮できないことがある一方、90体積%を超えると、非水電解液の粘度が上昇し、好適な導電率を確保できないことがある。尚、本発明において、劣化とは、前記支持塩（例えば、リチウム塩）の分解をいい、例えば、支持塩がリチウム塩の場合には、劣化防止の効果を下記「安定性の評価方法」により評価した。

【0026】—安定性の評価方法—

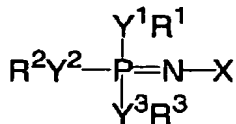
(1) 先ず、リチウム塩（支持塩）を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、NMR、GC-MSにより、非水電解液中の弗化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、充放電試験により充放電容量を算出する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、弗化水素の濃度を測定し、色調を観察し、充放電容量を算出し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

【0027】前記ホスファゼン誘導体としては、常温（25℃）において液体であれば特に制限はないが、例えば、下記一般式(1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、下記一般式(2)で表される環状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

【0028】一般式(1)

【化1】



一般式(1)

但し、一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及び、R<sup>3</sup>は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、及び、Y<sup>3</sup>は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0029】一般式(2)

(PNR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>n

但し、一般式(2)において、R<sup>4</sup>は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

【0030】一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及び、R<sup>3</sup>としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

【0031】前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0032】前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリアル基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

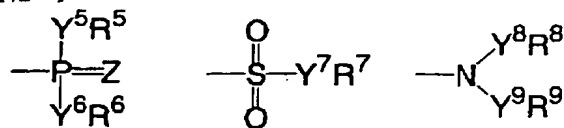
【0033】これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0034】一般式(1)において、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、及び、Y<sup>3</sup>で表される基としては、例えば、CH<sub>2</sub>基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、CH<sub>2</sub>基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基が好ましく、特に、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。Y<sup>1</sup>～Y<sup>3</sup>は、総て同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0035】一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0036】一般式(3)

【化2】



有機基 (A)    有機基 (B)    有機基 (C)

## 一般式 (3)

但し、一般式 (3) において、 $R^5 \sim R^9$  は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $Y^5 \sim Y^9$  は、2 価の連結基、2 価の元素、又は単結合を表し、Z は 2 価の基又は 2 価の元素を表す。

【0037】一般式 (3) において、 $R^5 \sim R^9$  としては、一般式 (1) における  $R^1 \sim R^3$  で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。 $R^5$  と  $R^6$  とは、及び、 $R^8$  と  $R^9$  とは、互いに結合して環を形成していてもよい。一般式 (3) において、 $Y^5 \sim Y^9$  で表される基としては、一般式 (1) における  $Y^1 \sim Y^3$  で述べたのと同様の 2 価の連結基又は 2 価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素を含む基が特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。一般式 (3) において、Z としては、例えば、 $CH_2$  基、CHR (R は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等) を表す。以下同様。) 基、NR 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、 $CH_2$  基、CHR 基、NR 基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましく、特に、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。

【0038】一般式 (3) において、有機基としては、特に効果的に耐劣化性を付与し得る点で、有機基 (A) で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、有機基 (B) で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0039】前記一般式 (2) において、 $R^4$  としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、前述のハロ

ゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0040】前記一般式 (1) ~ (3) における  $R^1 \sim R^9$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^5 \sim Y^9$ 、Z を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有する非水電解液二次電池用劣化防止剤の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0041】前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、 $100^\circ C$  以上が好ましく、 $150^\circ C$  以上がより好ましい。

【0042】以上説明した本発明の非水電解液二次電池用劣化防止剤によれば、非水電解液に添加することによって、該非水電解液の劣化を好適に防止し、非水電解液の小界面抵抗化が可能であり、優れた低温放電特性を付与し得る。また、従来の非水電解液に添加するため、長期に亘って安定性の高い非水電解液二次電池を容易に製造可能である。更に、得られる非水電解液二次電池は、通常の電池と同等の優れた電池特性を有する。

## 【0043】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

## (実施例 1)

【非水電解液の調製】 $\gamma$ -ブチロラクトン (非プロトン性有機溶媒) 4.9 ml に、ホスファゼン誘導体 (鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、X が、一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 、及び、 $Y^5 \sim Y^9$  が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^9$  が、総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物)) (非水電解液二次電池用劣化防止剤) の 1 ml を添加 (2 体積%) し、更に、LiPF<sub>6</sub> (支持塩) を 0.5 モル/kg の濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

## 【0044】-劣化の評価-

得られた非水電解液について、前述の「安定性の評価方法」と同様に、非水電解液調製直後及び 2 ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率 (ppm)、弗化水素濃度 (ppm)、充放電容量 (mAh/g) を測定・算出し、劣化の評価を行った。結果を表 1 に示す。尚、非水電解液調製直後及び 2 ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は見られなかった。

## 【0045】-低温放電特性の評価 (低温放電容量の測

定) -

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は20℃にて行い、放電は、低温(-20℃、-10℃)にて行った。この時の低温における放電容量を、20℃における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表1に示す。

式：放電容量減少率＝100－(低温放電容量／放電容量(20℃))×100(%)

【0046】(実施例2) 実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体(鎖状E〇型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1))において、Xが、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>3</sup>、及び、Y<sup>5</sup>～Y<sup>6</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>、及び、R<sup>5</sup>～R<sup>6</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物)) (非水電解液二次電池用劣化防止剤)の非水電解液における添加量を、50体積%となるように変えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。結果を表1に示す。尚、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、変化は見られなかった。

【0047】(比較例1) 実施例1の「非水電解液の調製」において、γ-ブチロラクトン(非プロトン性有機溶媒)の添加量を50mlとし、ホスファゼン誘導体(鎖状E〇型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1))において、Xが、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>3</sup>、及び、Y<sup>5</sup>～Y<sup>6</sup>が総て単結合で\*

\*あり、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>、及び、R<sup>5</sup>～R<sup>6</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物)) (非水電解液二次電池用劣化防止剤)を用いなかった外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。結果を表1に示す。尚、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

10 【0048】(比較例2) 実施例1の「非水電解液の調製」において、γ-ブチロラクトン(非プロトン性有機溶媒)の49mlの代わりに、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(体積比：1/1)(非プロトン性有機溶媒)の50mlを用い、ホスファゼン誘導体(鎖状E〇型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1))において、Xが、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、Y<sup>1</sup>～Y<sup>3</sup>、及び、Y<sup>5</sup>～Y<sup>6</sup>が総て単結合であり、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>、及び、R<sup>5</sup>～R<sup>6</sup>が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物)) (非水電解液二次電池用劣化防止剤)を用いなかった外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、劣化の評価及び低温放電特性の評価を行った。結果を表1に示す。尚、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察したところ、2ヶ月間グローブボックス内で放置後には、黒変しているのが観察された。

【0049】

【表1】

実施例	電解液調製直後			2ヶ月放置(グローブボックス内)			低温放電特性の評価(50サイクル後の放電容量減少率)		評価
	充放電容量(mAh/g)	HF濃度	水分率(ppm)	充放電容量(mAh/g)	HF濃度(ppm)	水分率(ppm)	放電時の温度：-10℃	放電時の温度：-20℃	
実施例1	145	5ppm以下	20	143	0	20	40%以下	70%以下	安定性が高く、耐劣化性に優れる
実施例2	145	5ppm以下	20	145	0	20	40%以下	70%以下	安定性が非常に高く、耐劣化性に極めて優れる
比較例1	145	5ppm以下	20	20	40	2	50%以上	85%以上	安定性が低く、劣化が起こっている
比較例2	145	5ppm以下	20	30	40	3	50%以上	85%以上	安定性が低く、劣化が起こっている

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二次電池における非水電解液に添加することによって、電池として必要な充放電容量等の電池特性を維持させつつ、前記非

水電解液の劣化を防止することが可能で、非水電解液の小界面抵抗化が可能で、優れた低温放電特性を付与することが可能な非水電解液二次電池用劣化防止剤を提供することができる。